

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158327

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

P I

C 0 8 F 8/20

C 0 8 F 8/20

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-316653

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市関成町4560番地

(72) 発明者 属 秀雄

山口県下松市東陽3丁目7番4号

(72) 発明者 香川 巧

山口県新南陽市政所4丁目6番6の308

(54) 【発明の名称】 臭素化ポリステレンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 精製工程無しで白色の臭素化ポリステレンを工業的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリスチレン及びビルイス酸触媒を混合した溶液を、塩化臭素溶液に滴下し臭素化反応させて白色の臭素化ポリステレンを製造する。

(2)

特開平10-158327

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレンを有機溶媒中で臭素化し臭素化ポリスチレンを製造する方法において、有機溶媒にポリスチレン及びルイス酸触媒を溶解させた溶液を、塩化臭素溶液に滴下し反応させることを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項2】 ルイス酸触媒が、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錒素及びハロゲン化錒素錯体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 ルイス酸触媒の使用量が、仕込みのポリスチレンに対して0.1～20モル%の範囲であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成樹脂の難燃剤として有用な臭素化ポリスチレンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、塩化臭素を臭素化試剤として用い、有機溶媒中で臭素化ポリスチレンを製造する方法としては、触媒として二価及び／又は三価の鉄塩を用いる方法（特開昭55-151007号公報）、又は三塩化アンチモンと同等の活性を有するルイス酸触媒を用いる方法（特公平1-57684号公報）等が知られている。

【0003】両法とも臭素化反応は、ポリスチレン及び触媒を溶解した溶液に塩化臭素溶液を滴下することで行っており、反応後、得られた臭素化反応液を貧溶媒に添加し晶析させて臭素化ポリスチレンを粉体として回収している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法で得られる臭素化ポリスチレンは臭素化反応で生じる着色成分により黄色の着色を帯びるという問題があり、このため、白色の製品とするためには臭素化反応後の反応液を活性炭床に通し着色成分を除去する等の精製が必要であった。通常、塩化臭素は温和な反応条件下で臭素化ができるため、他の臭素化試剤である臭素に比べ、製品への着色を改善する事が可能である。しかし、上記で述べたようにこの方法においても、精製を行わなければ満足すべき白色度ではなく、このため、未だ低コストで高品質な臭素化ポリスチレンを得るための工業的な方法とは言えなかった。

【0005】本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、活性炭等の精製工程無しに白色の

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々分子量の違うポリスチレンを原料に精製工程を必要としないで白色の臭素化ポリスチレンを製造する方法について鋭意検討を行った結果、ポリスチレンとルイス酸触媒を混合した溶液を、塩化臭素溶液中に滴下することにより着色成分が著しく抑制され、その結果晶析後に得られる臭素化ポリスチレンが白色の粉体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、ポリスチレンを有機溶媒中で臭素化し臭素化ポリスチレンを製造する方法において、有機溶媒にポリスチレン及びルイス酸触媒を溶解させた溶液を、塩化臭素溶液に滴下し反応させることを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の方法で使用されるポリスチレンは、特に限定するものではないが通常標準ポリスチレン換算による重量平均分子量で500～1,000,000の範囲にあるものが使用される。

【0010】本発明の方法で反応に使用される有機溶媒は、臭素化ポリスチレンを溶解でき、かつ塩化臭素に対し不活性であるか又は極めて低い反応性を有するものであり、一般的にはハロゲン化炭化水素系溶剤が使用される。例えば、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド、1,1,1-トリクロエタン、1,1,2-トリクロエタン、臭化メチレン、ブromホルム、エチレンジクロライド等が挙げられる。有機溶媒の使用量としては、特に限定するものではないが、反応液粘度、経済性等により反応に具するポリスチレンに対して重量比で2～50倍量用いるのが望ましい。

【0011】本発明の方法で臭素化試剤として使用する塩化臭素は、通常臭素と塩素を5℃以下で混合する事で調製が可能であるが、予め臭素を反応で使用する有機溶媒に溶解した後、塩素と混合しても良い。臭素と塩素の比は、本質的には等モル比でも問題ないが製品中の塩素含有量を少なくするため、臭素を理論量よりも1.0～1.5倍モル比の範囲で過剰に使用しても問題ない。尚、塩化臭素は市販のものも使用しても差支えない。

【0012】塩化臭素の使用量は、目的とする臭素化ポリスチレンの核臭素化数に対して等モル比～5倍モル比を使用するが、好ましくは等モル比～1.5モル比であり、使用する触媒の種類、反応条件により決める。尚、目的とする臭素化ポリスチレンの核臭素化数は1～5個が選ばれるが、好ましくは2～3個である。

【0013】本発明の方法で使用されるルイス酸触媒としては、特に限定するものではないが滴下液であるポリスチレン溶液に溶解させて用いるため、特に有機溶媒に可溶なものが好まれる。例えば、三塩化アンチモン、五

(3)

特開平10-158327

3

4

チタン類、三塩化酸素、三臭素化酸素等のハロゲン化酸素類、及び三フッ化酸素ジエチルエーテル錯体等のハロゲン化酸素錯体等が挙げられる。これらは、単独で又は混合して使用しても差支えない。

【0014】触媒の使用量は、目的とする核臭素化数及び反応温度等により変更する。通常、仕込みのポリスチレンに対して0.1～20モル%の範囲であり、好ましくは1～10モル%である。0.1モル%以下では臭素化反応速度が低下し、20モル%以上加えた場合は副反応による不溶分発生の原因となる場合がある。

【0015】ポリスチレン及び触媒混合液の滴下温度は、触媒及び目的とする核臭素化数により異なるが、通常-30～20℃の範囲であり、好ましくは-5～10℃の範囲である。

【0016】ポリスチレン及び触媒混合液の滴下時間は、触媒の種類及び添加量、そして滴下時の反応熱の発生状態により調整すればよく、特に限定するものではないが、通常1～12時間程度で滴下する。滴下後、直ちに後処理を行っても良いが所定の温度で1～12時間熟成を行っても良い。

【0017】反応終了後、余剰の塩化臭素を、例えば、ヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加することにより還元し、水洗を行って臭素化ポリスチレン溶液を得る。この溶液をメタノール等の貧溶媒又は熱水に添加し晶析させて、次いで濾過、乾燥を行うことにより目的物の臭素化ポリスチレンを白色粉末として得る。

【0018】以上の方法により得られた臭素化ポリスチレンは、著しく着色が改善された白色粉末であり、そのまま高品質な臭素化ポリスチレンとしてポリオレフィン樹脂やエンジニアリングプラスチック等の難燃剤として使用できる。

【0019】

【発明の効果】本発明の方法で得られる臭素化ポリスチレンは、従来の方法に比べ精製工程無しで白色の粉末として得ることができるため、本製法は低コストで高品質な臭素化ポリスチレンの工業的な製造方法として極めて有用な技術と言える。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0021】尚、以下の方法により元素分析、重量平均分子量測定及び色相分析を行った。

(1) 臭素及び塩素の元素分析は、試料を酸素プラスチック燃焼させた後、ガスの吸収液をイオンクロマトグラフ装置(東ソー社製イオンクロマトグラフィーシステム)を用いて公知の方法により行った。

【0022】(2) 重量平均分子量(標準ポリスチレン

行った。

【0023】(3) 粉体の色相分析は、色差計(日本電色工業社製測色色差計;ND-1001DP型)を用いて、公知の方法により行った。

【0024】実施例1

温度計、攪拌器及び冷却管を備えた300mlの四つ口丸底フラスコに、臭素49.2g(0.308mol)及び塩化メチレン120gを仕込み、攪拌しながら0℃に冷却した。次いで、塩素ガス21.9g(0.308mol)を攪拌下、その温度を維持しながらこの臭素溶液に約1時間かけて吹き込み、塩化臭素溶液の調製を行った。尚、塩素に対する臭素の仕込み比は等モル比に設定した。

【0025】続いて、300mlの四つ口丸底フラスコに、重量平均分子量約12,000のポリスチレン20.0g(スチレンユニット当たり0.192mol)、三塩化アンチモン2.2g(0.0096mol)及び塩化メチレン230gを仕込み、室温下、攪拌しながら溶解させた。尚、三塩化アンチモンの仕込み比はポリスチレンのスチレンユニット当りの仕込みモル数に対して5モル%に相当する。溶解後、この溶液を予め調製した塩化臭素溶液に、攪拌下、0℃で約3時間かけて滴下し、滴下後、その温度で1時間熟成を行った。反応後、残存塩化臭素を20%ヒドラジン水溶液で還元し、酸洗浄、水洗を行って臭素化ポリスチレンの反応液390gを得た。

【0026】得られた反応液を、メタノール500gに添加させて晶析させた後、濾過、減圧乾燥し臭素化ポリスチレンの白色粉末54.3gを得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて元素分析を行ったところ、臭素66.1%、塩素0.8%を含有しており、また、ゲル浸透クロマトグラフ法により分析を行った結果、重量平均分子量は、約13,000であった。更に色差計により製品の色相分析を行った結果、L値(明度を示す)が91.8、a値(-値が緑、+値が赤の色度を示す)が-0.7、b値(-値が青、+値が黄の色度を示す)が+2.1であった。反応条件を表1に、結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

特開平10-158327

5

[0028]
[表2]

(4)

10

20

30

40

	ポリスチレン樹脂 (測定法)										測定温度 hrs	測定時間 hrs				
	ポリスチレン ¹⁾		反応環境		無酸素		B r c i 試験 (測定法) ²⁾									
	重量平均分子量	仕込み量 g	仕込み量 g	仕込み量 g	仕込み量 g	仕込み量 g	Gr	Gr	Gr	Gr						
実施例1	12,000	20	230	230	230	230	2.2	40.2	21.9	120	5.4	5.0	0	1.0	0	
実施例2	200,000	20	230	230	230	230	4.2	40.2	21.9	120	5.4	3.2	1.0	10.0	3.0	1
実施例3	800,000	20	230	230	230	230	2.2	40.2	21.9	120	5.4	3.2	1.0	5.0	3.0	0
実施例4	1,500	20	230	230	230	230	5.5	40.2	21.9	33	15.0	3.2	1.0	15.0	4.0	3
実施例5	12,000	20	230	230	230	230	0.8	40.2	21.9	80	10.0	2.1	1.0	8.0	5.0	5
実施例6	12,000	20	230	230	230	230	2.2	40.1	21.9	120	5.4	3.2	1.2	5.0	3.0	-3

1) ポリスチレンの重量平均分子量：樹脂ポリスチレン標準（ゲル浸透クロマトグラフ法による測定）。

2) Grは測定温度：Grは測定に、0℃の温度下、所定量のGr、Grを1hrsかけて徐々に測定を行った。

3) ポリスチレン純度：樹脂及び測定装置の純度を示す。

4) B r c i / ポリスチレン純度：ポリスチレン純度（ポリスチレン純度）に相当する値。

5) 試験/ポリスチレン純度：ポリスチレンの純度（ポリスチレン純度）に相当する値。

5

(5)

特開平10-158327

7

8

	収量 g	形状	元素分析値		重量平均分子量 ¹⁾	色相分析 ²⁾		
			Si %	Cl %		L値	a値	b値
実施例1	54.3	白色粉体	65.1	0.8	13,000	81.8	-0.7	+2.1
実施例2	53.1	白色粉体	66.5	0.9	210,000	81.5	-0.1	+2.5
実施例3	53.5	白色粉体	66.2	1.0	810,000	81.0	-0.1	+2.8
実施例4	54.5	白色粉体	65.0	0.8	1,800	80.9	+0.1	+2.3
実施例5	40.9	白色粉体	58.8	0.9	13,000	81.1	+0.1	+2.3
実施例6	55.5	白色粉体	66.9	0.9	18,000	81.5	-0.3	+1.8

1) 臭素化ポリスチレンの重量平均分子量：ゲル浸透クロマトグラフ法による測定

2) 色相分析：L値が明度、a値に於いて-値が緑、+値が赤、b値に於いて-値が青、+値が黄の強度を示す

<日本電色工業社製測色色相計（ND-100SD型）を用いて測定。>

【0029】実施例2～実施例6

表1に示す反応条件以外は、実施例1と同様に臭素化反応を行い、次いで実施例1と同様の後処理を実施し、臭素化ポリスチレンの白色粉体を得た。更に、実施例1と同様な方法により元素分析、重量平均分子量測定及び色相分析を行った。反応条件を表1に、結果を表2に示す。

【0030】比較例1

温度計、攪拌翼及び冷却管を備えた300mlの四つ口丸底フラスコに、臭素49.2g（0.308mol）及び塩化メチレン120gを仕込み、攪拌しながら0℃に冷却した。次いで、塩素ガス21.9g（0.308mol）を攪拌下、その温度を維持しながらこの臭素溶液に約1時間かけて吹き込み、塩化臭素溶液の調製を行った。

【0031】続いて、300mlの四つ口丸底フラスコに、重量平均分子量約12,000のポリスチレン20.0g（スチレンユニット当たり0.192mol）、三塩化アンチモン2.2g（0.0096mol）及び塩化メチレン230gを仕込み、攪拌しながら溶解させた。尚、三塩化アンチモンの仕込み量はポリスチレンのスチレンユニット当りの仕込みモル数に対して5モル％に相当する。溶解後、この溶液に先ほどの塩化臭素溶液を、攪拌下、0℃で約3時間かけて滴下し、滴下後、その温度で1時間熱成を行った。反応後、残存塩化臭素を20％ヒドラジン水溶液で還元し、酸洗浄、水洗を行って臭素化ポリスチレンの反応液385gを得た。

【0032】得られた反応液を、メタノール500gに添加させて晶析させた後、濾過、減圧乾燥して臭素化ポリスチレンの黄色粉体54.0gを得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて元素分析を行ったところ、臭素65.8％、塩素0.9％を含有しており、また、ゲル浸透クロマトグラフ法により分析を行った結果、重量平均分子量は、約13,000であった。更に色差計による製品の色相分析を行った結果、L値が81.3、a値が+0.9、b値が+7.5であった。色相分

件を表3に、結果を表4に示す。

【0033】

【表3】

特開平10-158327

10

(6)

* [0034]

【表4】

	B r C l 樹脂 (前下法) "				ポリスチレン溶液 (後法)				ポリスチレン 重量平均分子量 試料番号	粘度 η _{sp} /c	B r C l /g 100g ⁻¹	B r C l /C l ₂	粘度/4037 ¹⁾	時間 h r s	温度 ℃	既 成 時間 h r s
	Br ₂	Cl ₂	増 減	粘度 η _{sp} /c	増 減	粘度 η _{sp} /c	増 減	粘度 η _{sp} /c								
比較例1	49.2	21.0	未処理	120	未処理	120	12.000	20	230	5.4	3.2	1.0	5.0	5.0	0	1.0
比較例2	49.2	21.0	未処理	120	未処理	120	12.000	20	230	5.4	3.2	1.0	5.0	5.0	0	1.0

1) B r C l 樹脂の増減: Br₂、Cl₂、増減に、0での温度下、所定量のC l₂、Br₂を100gに対して攪拌した。2) ポリスチレンの重量平均分子量: 標準ポリスチレン樹脂 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

3) ポリスチレン溶液の粘度: 標準ポリスチレン樹脂 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

4) B r C l / P S 比は、比較例1、比較例2のポリスチレンの重量平均分子量にそれぞれ異なる。

5) 既成/PS比は、比較例1、比較例2のポリスチレンの重量平均分子量にそれぞれ異なる。

40

*

	収 量	形 状	元素分析値		重量平均分子量 ¹⁾	色相分析 ²⁾		
			Br %	Cl %		し 値	a 値	b 値
比較例1	54.0	黄色粉末	68.8	0.9	13.000	81.3	+0.8	+7.5
比較例2	54.0	黄色粉末	68.8	1.0	13.000	82.3	+1.0	+9.5

1) 標準化ポリスチレンの重量平均分子量: 標準ポリスチレン樹脂 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

2) 色相分析: し値が0.05、a値に於いて-1.0が青、+1.0が赤、b値に於いて-1.0が黄、+1.0が紫の強度を示す。

<日本電気工業社製測色色度計 (ND-10010P型) を用いて測定。>

(7)

特開平10-158327

11

同様な方法により元素分析、重畳平均分子量測定及び色相分析を行った。反応条件を表3に、結果を表4に示

12

す。表4から明らかなように得られた臭素化ポリスチレンは実施例のものに比べ色相が著しく劣った。